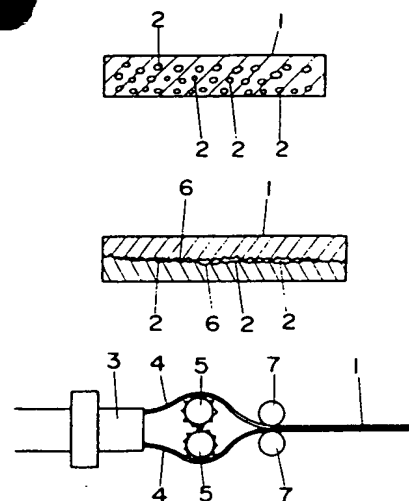


(54) SURFACE MATERIAL MADE OF GLASS

(11) 56-137936 (A) (43) 21.10.1981 (19) JP
 (21) Appl. No. 55-42345 (22) 31.3.1980
 (71) MATSUSHITA DENKO K.K. (72) TOYOMI KATSUMATA
 (51) Int. Cl.³ B29D27/00//B32B5/18

PURPOSE: To obtain the surface material made of glass which has screening effect and to which stain is hard to stick by a method wherein many tiny foams are scattered inside a transparent glass plate having a smooth surface.

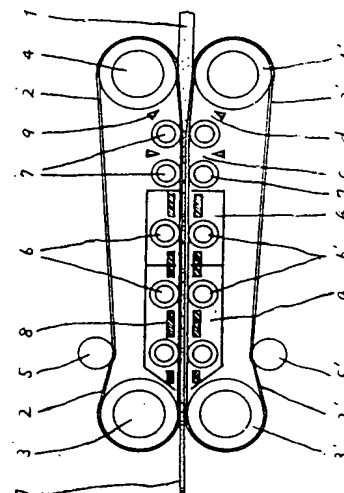
CONSTITUTION: Many tiny foams 2 are scattered inside the transparent glass plate 1. The aforesaid surface material made of glass may be manufactured either by mixing a foaming agent in transparent synthetic resin (acrylic resin, polycarbonate, etc.) and forming the transparent glass plate 1 while the tiny foams (independent foams) 2 being formed by the foaming agent, or by extruding a pair of material sheet 4 of the transparent glass plate from a metal mold 3, giving embossment thereto by means of emboss rollers 5, sticking then embossed 6 surfaces to each other by means of a sticking roll 7 and thereby forming the transparent glass plate 1 having tiny foams (continuous foams) 2.

**(54) METHOD AND DEVICE FOR MANUFACTURING FILLED AND FOAMED SHEET HAVING SKIN STRUCTURE**

(11) 56-137937 (A) (43) 28.10.1981 (19) JP
 (21) Appl. No. 55-40390 (22) 31.3.1980
 (71) NIPPON EKIKA SEIKEI K.K. (72) SHIGEMASA SUZUKI
 (51) Int. Cl.³ B29D27/00,C08J9/06//C08L23/00

PURPOSE: To manufacture the captioned sheet excellent in physical properties, processing properties, etc. by molding a resin composition in the form of a sheet at a temperature at which a foaming agent, a crosslinking agent, etc. which are mixed in do not make any resolution and reaction and then by applying crosslinking and foaming processing thereto.

CONSTITUTION: The resin composition wherein olefin resin of 100pts. (weight part: the same is applied to the following), an inorganic filler of 40~120pts., a lubricant of 0.6~2pts., a silane coupling agent of 0.5~1.5pts., the crosslinking agent of 0.6~2pts., the foaming agent of 1~5pts., an auxiliary agent for crosslinking of 0~5pts. and phase-soluble resin of 0~20pts. are compounded together is molded by extrusion and thereby a sheet which is not yet crosslinked and foamed is formed. Next, the sheet 1 thus formed is held between a pair of endless belts 2 and 2' and carried thereby and is subjected to the respective treatment at a heating part (a) for crosslinking, a heating part (b) for foaming, a surface-cooling part (c) and an expanding part (d) in the course of processing, and thus filled and foamed sheet having the skin structure and foaming multiplication rate of about 2~5 times is manufactured.

**(54) MANUFACTURE OF FOAMED MOLDED BODY OF SOFT VINYL CHLORIDE RESIN**

(11) 56-137938 (A) (43) 28.10.1981 (19) JP
 (21) Appl. No. 55-41860 (22) 31.3.1980
 (71) SHINETSU KAGAKU KOGYO K.K. (72) KIYOSHI IMADA(2)
 (51) Int. Cl.³ B29D27/00,C08J9/14//C08L27/06

PURPOSE: To manufacture the captioned molded body having a uniform and minute cell structure by pressing an organic-solvent foaming agent into a vinyl chloride resin composition for foam molding which is made gelled by heating in an extruder and by performing later foam molding by extrusion while giving vibrations thereto.

CONSTITUTION: The resin composition formed of the vinyl chloride resin of 100pts. (weight part: the same is applied in the following), a nucleus forming agent of 0.01~40pts. whose average particle diameter is about 30 μ or below, a plasticizer (ex. dioctylphthalate) of 5~100pts., acrylic resin (preferably emulsion-polymer) of 0.5~30pts. and a resolving-type foaming agent (ex. azodicarvoneamido) of 0~20pts. is made gelled by heating in the extruder and thereafter the organic-solvent foaming agent (ex. butane, trichlorofluoromethane, etc.) of 1~30pts. whose boiling point as 90°C or below is pressed in the composition. Next, while vibrations being given to the dies of the extruder (or an extruded substance just after being extruded from the dies), the resin composition is subjected to foam molding by extrusion.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-137937

⑨ Int. Cl.³
B 29 D 27/00
C 08 J 9/06
// C 08 L 23/00

識別記号
1 0 6

庁内整理番号
2114-4F
7365-4F

⑭ 公開 昭和56年(1981)10月28日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 表皮構成充填発泡シートの製法・装置

⑯ 発明者 鈴木重政

越谷市弥栄町2-514-61

⑰ 特 願 昭55-40390

⑰ 出 願 人 日本液化成型株式会社

⑱ 出 願 昭55(1980)3月31日

東京都千代田区神田練堀町81

明 細 書

1 発明の名称

表皮構成充填発泡シートの製法・装置

2 特許請求の範囲

(山) オレフィン樹脂(主樹脂)100重量部に、無機充填剤40～120重量部・滑剤0.6～2重量部・シランカップリング剤0.5～1.5重量部・架橋剤0.6～2重量部・発泡剤1～5重量部・必要に応じて架橋助剤0～5重量部・相溶性樹脂0～20重量部を主配合とし、主樹脂が溶解し架橋剤・架橋助剤・発泡剤が分解・反応を起さぬ温度で混合・混練して押出機・カレンダーロールでシート状に製出する。次いで2つのエンドレスベルトに挟持して送り、架橋加熱・発泡加熱・表面冷却・膨張と順次処理してなる充填剤粒子と樹脂間の密着性および樹脂間に架橋による補強が得られる表皮構成充填発泡シートの製法。

(山) オレフィン樹脂未架橋・未発泡シートを、

2つのエンドレスベルトに挟持して送り、ベルト主軸間には加熱・冷却押えロール・加熱・冷却装置および横断両端には樹脂止め装置が設けられ、架橋加熱・発泡加熱・表面冷却・膨張と順次処理する架橋し表皮を構成する連続発泡シートの製造装置。

3 発明の詳細な説明

本発明は板紙・軽量包装容器・緩衝包装材料などの包装分野に好適な物性・真空成形などの加工性に優れ、省資源・無公害で経済性が有利なオレフィン樹脂充填発泡シートの製法・装置に関する。

発泡は、充填増量による樹脂節約・省資源・原価低減より大きな効果があり、容積当りの燃焼発熱量を小さくし、剛性は厚みの3乗に比例するので発泡倍率を高め使用厚みを増せば樹脂使用量を節約して剛性向上を得るなど、当需要のシートとして適切な手法である。しかしオレフィン樹脂は結晶性が高く融点以上に加熱すると急激に粘弾性(表面張力)が低下し、発泡剤

分解膨張圧力に耐へる粘性領域（表面張力）の温度範囲が狭い。この急激な粘弾性の低下を防ぐためポリマの分子間または分子内に架橋して発泡に適する表面張力（粘性）を得る温度範囲を拡大し高発泡体を得られる。無架橋押出1段発泡では設備設定・冷却・加熱や樹脂温度・圧力などを正確に制御して2倍発泡（4倍発泡も可能と云われている）程度の厚い低発泡体が製造されているのが一般である。

発泡シートを連続・均質に得ようとする場合は架橋して発泡温度範囲を拡大することが得策で、それには無架橋・無発泡でシート製出して後加熱して架橋・発泡する2段の行程をもつことが望ましく、本発明の如く架橋密度を高くして2～5倍の低発泡シートの表皮を形成するように製造するには必要な行程である。

無機充填は増量に比例して粘弾性増－流動押出抵抗増－成膜生産性低下となり、粘弾性は増加するが樹脂・充填粒子間に密着力が乏しいので表面張力は低下して発泡をより困難にする。

性即ち単なる充填増量による硬さ（脆さ）の増大でなく粘りある剛性の向上とがある。

オレフィン樹脂は架橋変性によつて発泡好適温度範囲の拡大が得られている。真空成形などの加工は発泡温度より融点に近い温度（高い粘性範囲）であるが、全く同様に架橋によつて加工好適温度幅が拡大される。また樹脂に架橋することは粘弾性を増し剛性を向上する。

以上を総合すれば、発泡・加工の温度範囲の拡大による発泡・加工の生産効率の向上、粘りある剛性向上、発泡・加工・物性に寄与する充填・樹脂間の密着性補強に架橋が肝要の手段であることが明白である。

故に本発明は、架橋・架橋助剤を過剰量に添加して架橋密度を高め発泡膨張を押へて2～5倍の低発泡シートを目標とし、①架橋剤・架橋助剤・発泡剤が分解を起さぬ温度で主樹脂を熔融シート化してのち加熱して架橋・発泡する2段で得る表皮形成充填発泡シートの製造にあり、② 2つのエンドレスベルト間にシートを

当該包装容器分野に必要物性である剛性を得るには所要硬さを附与する無機充填剤添加は必要なので、樹脂・充填粒子間の密着性を補強して表面張力を増し発泡を始め加工性・諸物性の大幅な向上が望まれる。

無機充填剤粒子表面と樹脂との密着性改良にはシランカップリング剤が用いられ、無機物表面と無機反応基とは異質によつて得られるが、反応・弾性に乏しいオレフィン樹脂と有機反応基との単なる混合では密着性補強などの反応は得られない。そこで架橋剤（有機過酸化化合物）・架橋助剤（多官能性モノマー）・相溶性樹脂（オレフィン系樹脂）を添加して架橋反応を与え、無機物表面と樹脂との密着性を架橋により補強する。

充填オレフィン樹脂シートは包装容器分野に多くの適性をもっているが、一方改善が要望されるのは、真空成形などは融点以上に加熱して加工するので好適な温度範囲が狭く加工性を損う故加工温度範囲の拡大と、容器としての剛

性増して横断両端からの樹脂の流出・膨張を止めつつ送り、架橋加熱・発泡加熱・表面冷却・膨張と順次経過する表皮を形成する連続発泡シートの製造装置にある。

本発明の製法を実施態様によつて説明する。

主樹脂・無機充填剤・滑剤・シランカップリング剤・架橋剤・発泡剤・必要に応じて架橋助剤・相溶性樹脂その他配合物全部を、主樹脂が熔融し架橋剤・架橋助剤・発泡剤が分解・反応を起さぬ温度で混合・混練してカレンダーロール・押出機でシート状に製出する。次にこのシートを上下同じエンドレスベルトの間に送り込み、加熱架橋部に於て充填剤・樹脂間の密着性および樹脂間に架橋による補強を充分になす。続いて発泡加熱部に於て更に高温として発泡剤を分解するが上下エンドレスベルト・両横の樹脂止め装置によつて分解ガスの膨張を押へて送る。続いて表面冷却部に於てエンドレスベルトを冷却してベルトに接する面は膨張できない温度まで冷却し、内部は膨張温度を保持して送る。

膨張部でシート内部が膨張泡となり表面から冷却しつつ所用厚み、発泡率の発泡シートが製出される。以上によつて充填粒子と樹脂間の密着性および樹脂間に架橋によつて補強された表皮構成充填発泡シートが得られる。

本発明特許請求の範囲図の装置を図面によつて説明する。

第1図の如くシート1を挟縮して送る上下に設置された同じエンドレスベルト2・2'が、加熱主軸(伝導)3・3'と冷却主軸(ベルトの引張り)4・4'とに支持されて、テンシヨール5・5'で更にベルトに張力を与え正確な運行とする。主軸3・3'と4・4'との間に上下でベルトを押へる加熱ロール6・6'を2組以上・冷却ロール7・7'を1組以上設置して、エンドレスベルト2・2'の挟縮厚みを一定に保ち(シートの所要厚みを保持し)また蛇行・上下波動を押え(3・3', 4・4', 5・5'と共に調整)且つ加熱・冷却をなす。ベルトの運行(シート1の移送)に従つて、架橋加熱部8・発泡加熱部9が

設けられヒーター・熱風などによる加熱装置8が置かれ、加熱主軸3・3'や加熱押えロール6・6'と共にベルト2・2'(シート1)を所要温度に加熱する。次に表面冷却部9・膨張部4に至り圧空または水を霧状に含んで吹付ける冷却装置9が置かれ、冷却主軸4・4'や冷却押えロール7・7'と共にベルト2・2'を通しシート1表面の冷却・膨張しつつ冷却などそれぞれ所要量冷却する。これらの加熱・冷却はエンドレスベルト2・2'の横軸方向に温度差が均等となるように配置調整する。

シート1がエンドレスベルト2・2'横両端より膨張・流出を防ぐ樹脂止め装置第2図が、シート1を挟縮する間(主軸3・3'中心から主軸4・4'中心までの間)に設置されている。

エンドレスベルトは能く調整しても若干の蛇行・波動とが残るので、その許容量の問題をもつて図の如く樹脂止め本体10が取付台15によつて所定位置に設置する。樹脂止め本体10には本体に内接して上下に揺動しエンドレスベ

ルト2・2'両端に接する帯板11があり、軸12によつて本体10に支えられ、スプリング13によつてエンドレスベルト2・2'に圧着する。帯板11に接するエンドレスベルト2・2'は帯板上下動に直角に運行するのでその接触面には軸12中心を通る孔でモリブデン・酸化鉄などの金属超微粉やシリコングリースなどの潤滑剤が圧入される。また帯板11はテフロン・ナイロンなどの樹脂、銅・焼結合金などベルトより軟い物質である。

エンドレスベルト2・2'に挟縮されたシート1は加熱によつて膨張・流出してベルト2・2'と樹脂止め本体10との間隙に流出樹脂1aとなるが、樹脂止め本体10には冷却水を循環する冷却孔14が設けられて冷却しているので流出樹脂1aは冷却されて粘性を増すか固化するので、本体10と帯板11、帯板11とベルト2・2'の接触揺動面への樹脂流出が防がれる。

以上樹脂止め装置第2図によつてエンドレスベルト2・2'間に挟縮されたシート1の横方向

への膨張・流出を防ぎつつ送り、加熱・冷却行程を経て架橋・発泡を行い表皮を構成する連続発泡シートの製造装置である。

本発明に使用する原材料について説明する。

(以下原料数値は主樹脂100重量部に対する添加重量部であり、数値のみ記入し「重量部」は省略する。重量部以外は所要記号・単位を記入する)

高発泡(一般に10~30倍)に最も適性な粘弾性(表面張力)は架橋ゲル分率40~70%/HDPE・55~85%/LDPEと思われ、その架橋剤(有機過酸化物)添加量は0.3~0.6/HDPE・0.5~1.0/LDPE程度であろう。本発明では架橋密度を高くして2~5倍程度の低発泡シートを目標としているので、架橋剤・架橋助剤は標準以上に添加する。

オレフィン樹脂(主樹脂)とは、高密度ポリエチレン(HDPE)・低密度ポリエチレン(LDPE)・ポリプロピレン(PP)で、これらを主体とするコーポリマ・ブレンドを含み、MIは

5分以下が望ましい。

無機充填剤とは、重質・軽質炭酸カルシウム・タルク・シリカなどの平均粒子径0.6〜5μmの微粉状物で、表面処理されたものも用いられ、添加量は40〜120である。

滑剤は、グリセリン系・グリコール系から選択が主で、ポリエチレンワックスなども使用される。市販オレフィン樹脂のペレット・物体には滑剤は既に混入されているが、充填剤その他の添加剤が多いので0.6〜2添加する。

シランカップリング剤とは、ビニル tri (メトキシエトキシ) シラン・ビニルクロシラン・アーマタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのカーボンフアンクショナルシランであり、無機反応基はメトキシ基・エトキシ基など有機反応基はビニル基・メタクリル基などを有するシランで0.5〜1.5の添加量である。

架橋剤とは、有機過酸化物で2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキササン(DMBPM)・2,5-ジメチル-2,5-ジ

(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサシン-3(DMBHX)・ジクミルパーオキシド(DOP)など半減期温度の高い(1分間で170℃以上)ものが使用され、0.6〜2の添加量である。PPは0.6〜1.0である。

発泡剤とは、有機分解形発泡剤でアゾジカルボンアミド(ADCA)などアゾ化合物・N,N'-ジニトロペンタメチレンテトラミン(DPT)などニトロ化合物およびスルホニルヒドラジド・スルホニルセミカルバジドなど高温分解のものが使用され、1〜5の添加量である。

架橋助剤とは、多官能性モノマーでトリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPT)などメタクリレート類・トリアリルイソシアヌレート(TAIC)・トリアリルシアヌレート(TAO)などシアヌレート類などであり、必要に応じて0〜5の添加量である。PPは添加が必要で0.5〜2である。

相溶性樹脂とは、主樹脂に相溶性で主樹脂より低融点・低粘度のエチレン-プロピレ

ンラバー・塩素化ポリエチレン・エチレン-酢酸ビニル共ポリマー・エチレン-アクリレート共ポリマー・石油樹脂などであり、必要に応じて0〜20の添加量である。PPは必要で5〜20の添加量である。

必要に応じて着色剤・安定剤・帯電防止剤など常法によつて添加使用される。

実施例1

主 樹 脂	HDPE	密度=0.955	MI=0.8	100
充 填 剤	タルク	平均粒子径	1μ	60
滑 剤	グリセリン系			1
着 色 剤	酸化チタン			5
帯電防止剤	線込型			0.2
シランカップリング剤				
	アーマタクリロキシプロピルトリメトキシシラン			1
相溶性樹脂	石油樹脂			10
架 橋 剤	2,5-ジメチル-2,5-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサシン-3			1
架橋助剤	トリアリルシアヌレート			1

発 泡 剤 アゾジカルボンアミド 15
スーパーミキサー150℃で高速回転で予熱し、押出機で165℃でシート製出した。次いで第1・2図の如き連続発泡シートの製造装置を用いて、架橋加熱部a=180℃2.5分間、発泡加熱部b=210℃1.5分間、表面冷却部cは圧空で水の噴射して吹付け0.5分間、膨張部は空気を吹付けて1分間で送る。加熱主軸3・3'と加熱押ヘロール6・6'2組を180℃・加熱押ヘロール6・6'1組を200℃、冷却押ヘロール7・7'2組と冷却主軸4・4'は水を通して95℃とした。

エンドレスベルトを通過したシートは架橋される倍発泡の表皮構成充填発泡シートであり、剛性高く、真空成形など加工性良好で、また白板紙として好適であつた。

実施例2

主 樹 脂	LDPE	密度=0.92	MI=1.4	100
充 填 剤	重質炭酸カルシウム	平均粒子径	15μ	60
滑 剤	グリセリン系			0.8

帯電防止剤 練込み型 0.2
シランカップリング剤

ビニル tria (ノーマトキシエトキシ) シラン 12
架橋剤 ジクミルパーオキシド 12
発泡剤
N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン 2

以上をスーパーミキサーで180℃で混合し、カレンダーロールで150℃でシートを製出した。第1・2図の如き連続発泡シートの製造装置を用いて、架橋加熱部a=170℃ 25分間、発泡加熱部b=180℃ 15分間、表面冷却部c・膨張部dは空気を吹付けて0.5・1分間冷却して送る。加熱主軸3・3'と加熱押へロール6・6' 2組を170℃・加熱押へロール6・6' 1組を180℃、冷却押へロール7・7' 2組と冷却主軸4・4' は水を通して95℃とした。

エンドレスベルトを通過したシートは架橋され4倍発泡の表皮構成充填発泡シートであり、板紙として適性が大きく、真空成形など加工も

用いて、架橋加熱部a=190℃ 2分間、発泡加熱部b=210℃ 2分間、表面冷却部cは圧空で水を噴霧して吹付け0.5分間、膨張部dは空気を吹付けて1分間で送る。加熱主軸3・3'と加熱押へロール6・6' 2組を190℃・加熱押へロール6・6' 1組を220℃、冷却押へロール7・7' 2組と冷却主軸4・4' は水を通して95℃とした。

エンドレスベルトを通過したシートは架橋され2.5倍発泡の表皮構成充填発泡シートであり、剛性高く、加工性良好、高級白板紙として適性であった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は表皮を構成する連続発泡シートの製造装置全体の縦断正面図であり、シート1がエンドレスベルト2・2'に挟持され、架橋加熱a・発泡加熱b・表面冷却c・膨張dを経過する状態を示す。第2図はエンドレスベルト2・2'横断両端に設けられた樹脂止め装置の横断正面図であり、膨張・流出する樹脂1aが冷却され帯

可能である。

実施例3

主 樹脂 PP 密度=0.91 MI=0.6 100
充 填 剤 タルク 平均粒子径 1μ 40
滑 剤 グリコール系 1
着 色 剤 酸化チタン 5
帯電防止剤 練込型 0.2
シランカップリング剤

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシ シラン1
相溶性樹脂 エチレン-プロピレンラバー 10
石油樹脂 5

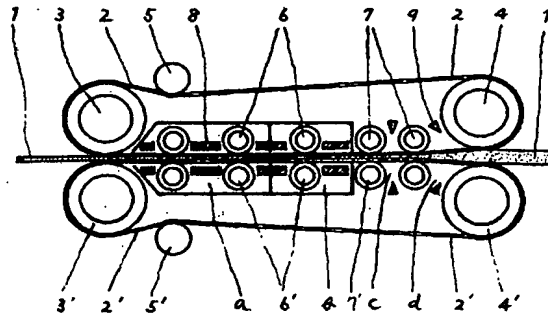
架 橋 剤
2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチル
パーオキシ)ヘキシン-3 0.2

架 橋 助 剤
トリメチロールプロパントリメタクリレート 10
発 泡 剤 スルホンヒドラジド 1

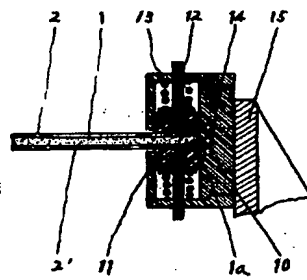
以上をスーパーミキサーで150℃で混合し、押出機で最高温度180℃でシート状に製出し、第1・2図の如き連続発泡シートの製造装置を

板11によつてシート1の横方向への膨張・流出を防ぐ状態を示す。

特許出願人 日本化成産業株式会社



才1 図



才2 図